

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 janvier 2004 (08.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/003496 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : G01J 3/44
(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/001982

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : JOBIN
YVON SAS [FR/FR]; 16-18, rue du Canal, F-91160
Longjumeau (FR).

(22) Date de dépôt international : 26 juin 2003 (26.06.2003)

(72) Inventeurs; et

(25) Langue de dépôt : français

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : NGUYEN,
Quy, Dao [FR/FR]; 1, allée de la Sacletterie, F-91190 Gif-
sur-Yvette (FR). DA SILVA, Edouard [FR/FR]; 125, rue
Royale, F-59800 Lille (FR).

(26) Langue de publication : français

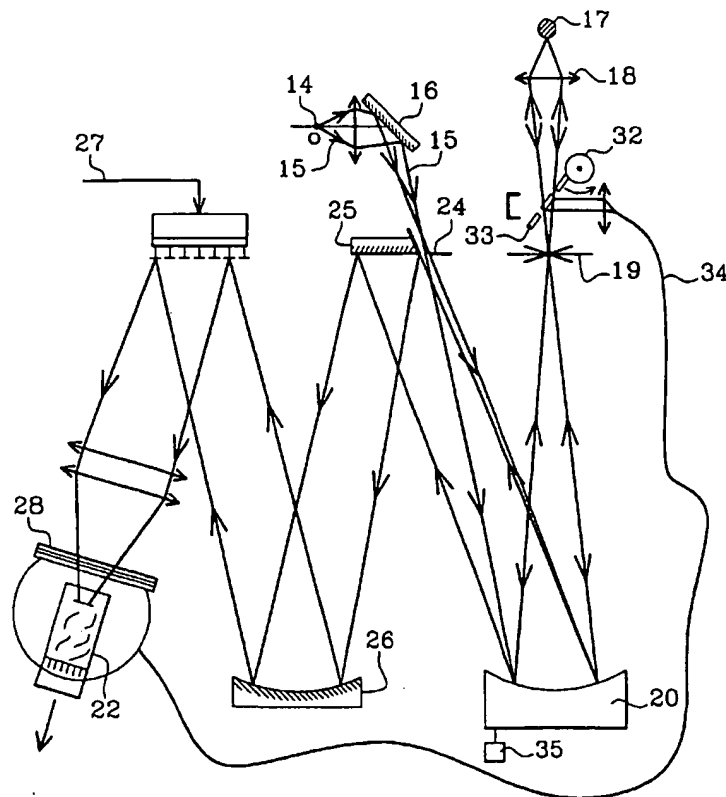
(30) Données relatives à la priorité :
02/08156 28 juin 2002 (28.06.2002) FR

(74) Mandataires : MICHELET, Alain etc.; Cabinet Harlé &
Phélip, 7, rue de Madrid, F-75008 Paris (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: RAMAN SPECTROMETRY APPARATUS

(54) Titre : APPAREIL DE SPECTROMETRIE RAMAN



(57) Abstract: The invention concerns a Raman spectrometry apparatus comprising an excitation source (14), excitation optical means (16) directing an excitation beam (15) derived from said source on the sample (17), means for collecting (18) energy diffused by the sample (17) including an entrance slit (19) for the diffusion, a spectral dispersion system (20), means for selecting Raman effect energy (23), a sensor (22), optical means (21) for sensing energy directing the collected and selected Raman effect energy towards the sensor (22). The invention is characterized in that the excitation optical means (16) cause the excitation beam (14) to be dispersed by the dispersion system (20), said excitation optical means (16) comprising an entrance slit (24) and an exit slit formed by the diffusion entrance slit (19) and selecting the excitation wavelength.

(57) Abrégé : L'invention concerne un appareil de spectrométrie Raman comportant une source d'excitation (14), des moyens optiques (16) d'excitation dirigeant un faisceau d'excitation (15) issue de cette source sur l'échantillon (17), des moyens de collecte (18) de l'énergie diffusée par

l'échantillon (17) comportant une fente d'entrée (19) de diffusion,

[Suite sur la page suivante]

WO 2004/003496 A1



(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,

TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

un système de dispersion spectrale (20), des moyens de sélection de l'énergie Raman (23), un détecteur (22), des moyens optiques (21) de détection dirigeant l'énergie Raman collectée et sélectionnée vers le détecteur (22). Selon l'invention, les moyens optiques (16) d'excitation font disperser le faisceau d'excitation (15) par le système de dispersion (20), lesdits moyens optiques (16) d'excitation comportant une fente d'entrée (24) et une fente de sortie d'excitation constituée par la fente d'entrée (19) de diffusion et sélectionnant la longueur d'onde d'excitation.

Appareil de spectrométrie Raman

La présente invention concerne un appareil de spectrométrie Raman.

On connaît de nombreux montages de spectrométrie Raman laser. Ces montages comprennent, en général, un laser 1 venant éclairer un échantillon 2 macrométrique ou micrométrique sous microscope (Figure 1). La lumière Raman diffusée est alors filtrée par un filtre holographique 3, dispersée par un spectromètre 4 et analysée par un détecteur multicanal 5. Les signaux issus du détecteur multicanal sont stockés et traités par une unité de traitement 6, par exemple, un ordinateur.

L'objet du brevet est d'adapter à la spectrométrie Raman de nouveaux dispositifs optoélectroniques disponibles sur le marché pour réaliser un appareil automatisé.

En particulier de nouveaux lasers "solides" sont disponibles procurant des puissances lumineuses suffisantes à des prix très compétitifs. Cependant, alors que pour des lasers à gaz, les raies parasites 7 émises en plus de la raie laser utile 8 sont facilement filtrables avec, par exemple, un filtre interférentiel, les lasers "solides" ont l'inconvénient d'émettre, en plus de la raie centrale 9, un fond continu 10 ou d'avoir une trop grande largeur spectrale (Figure 2). Ces lasers peuvent, d'autre part, changer de mode ou en fonction de la température, changer très légèrement de fréquence d'émission.

Il est donc indispensable dans un appareil simplifié de contrôler cette fréquence avec précision.

On peut bien sûr associer un spectromètre au laser pour contrôler la largeur de raie, le fond et la fréquence d'émission. Mais cette opération (Figure 3) demande des optiques additionnelles 11, 12 ainsi qu'un dispositif de correction indépendant 13 qui doit aussi corriger le spectromètre Raman. Il en résulte une complication accrue de l'installation.

L'objectif de la présente invention est de proposer un appareil de spectrométrie Raman, simple dans sa conception et dans son mode opératoire, très rapide et économique permettant d'utiliser le même système de dispersion pour le filtrage et la détection et permettant ainsi, avantageusement, lors de la correction de la longueur d'onde d'excitation laser de corriger automatiquement le déplacement du spectre Raman.

A cet effet, l'invention concerne un appareil de spectrométrie Raman comportant :

- une source d'excitation,
- des moyens optiques d'excitation dirigeant un faisceau d'excitation issu de cette source sur l'échantillon,
- des moyens de collecte de l'énergie diffusée par l'échantillon comportant une fente d'entrée de diffusion,
- un système de dispersion spectrale, des moyens de sélection de l'énergie Raman,
- un détecteur,
- des moyens optiques de détection dirigeant l'énergie Raman collectée et sélectionnée vers le détecteur.

Selon l'invention,

- les moyens optiques d'excitation font disperser le faisceau d'excitation par le système de dispersion, et
- lesdits moyens optiques d'excitation comportant une fente d'entrée et une fente de sortie d'excitation constituée par la fente d'entrée de diffusion et sélectionnant la longueur d'onde d'excitation.

Dans différents modes de réalisation, la présente invention concerne également les caractéristiques suivantes qui devront être considérées isolément ou selon toutes leurs combinaisons techniquement possibles :

- la fente d'entrée d'excitation est dans le plan focal du système de dispersion,

- les moyens de sélection de l'énergie Raman comportent un filtre holographique qui arrête la longueur d'onde d'excitation,
- les moyens de sélection de l'énergie Raman
5 comportent un système réflecteur à micromiroirs commandables,
- des moyens de prélèvement d'une partie du faisceau d'excitation sont placés entre la fente de sortie d'excitation et l'échantillon et permettent de contrôler la longueur d'onde
10 d'excitation à son maximum d'énergie par la rotation du système de dispersion.

Dans différents modes de réalisation possibles, l'invention sera décrite plus en détail en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- 15 - la figure 1 est une représentation schématique d'un appareil de spectrométrie Raman de l'art antérieur;
- la figure 2 est un exemple de spectre d'émission d'un laser à gaz (Fig. 2a) et de spectre d'émission d'un laser solide (Fig. 2b);
- 20 - la figure 3 est une représentation schématique d'un appareil de spectrométrie Raman comportant un spectromètre, selon l'art antérieur;
- la figure 4 est une représentation schématique d'un appareil de spectrométrie Raman, selon la présente
25 invention ;
- la figure 5 représente schématiquement un mode de réalisation de la fente d'entrée d'excitation (Fig. 5a) ainsi que son positionnement dans l'appareil de spectrométrie Raman (Fig. 5b) selon l'invention.

30 L'appareil de spectrométrie Raman, selon l'invention, comporte une source d'excitation 14, par exemple, un laser solide émettant un faisceau d'excitation 15. Des moyens optiques 16 d'excitation dirigent ledit faisceau d'excitation 15 sur un échantillon 17 à analyser en passant par le disperseur
35 20. L'énergie diffusée par l'échantillon 17, résultant de

l'interaction de celui-ci avec le faisceau d'excitation 15, est collectée par des moyens de collecte 18 comportant une fente 19 d'entrée de diffusion. Après passage par ladite fente 19 l'énergie collectée est envoyée sur un système de dispersion spectrale 20 généralement un réseau. Des moyens optiques de détection dirigent alors l'énergie Raman collectée et sélectionnée vers un détecteur 22. L'appareil comporte également des moyens de sélection 23 de l'énergie Raman qui sont placés préférentiellement devant ledit détecteur 22.

10 Selon l'invention, les moyens optiques d'excitation font disperser le faisceau d'excitation 15 par le système de dispersion 20, lesdits moyens optiques d'excitation comportant un réflecteur 16, une fente d'entrée 24 et une fente de sortie d'excitation constituée par la fente d'entrée 19
15 de diffusion et sélectionnant la longueur d'onde d'excitation.

Dans un mode de réalisation préféré, la fente d'entrée 24 d'excitation est dans le plan focal du système de dispersion 20.

L'invention est illustrée par le mode de réalisation décrit
20 ci-dessous.

L'énergie Raman diffusée par l'échantillon 17 est collectée par des moyens de collecte 18 comprenant un objectif à grande ouverture pour les macroéchantillons ou par un objectif de microscope pour les microéchantillons. Cette
25 énergie est focalisée sur la fente d'entrée 19 de diffusion et dispersée par un système de dispersion 20, par exemple un réseau holographique. Le spectre vient se former sur des moyens optiques de détection comprenant un miroir plan 25, il est repris par un miroir sphérique 26 et reformé sur des
30 moyens de sélection de l'énergie Raman comprenant, par exemple, un dispositif optoélectronique à micromiroirs 27 commandés par un ordinateur.

Ces micromiroirs 27 permettent d'envoyer une énergie spectrale sélectionnée vers un détecteur 22 qui est

généralement un photomultiplicateur ou une diode à avalanche.

Les moyens de sélection de l'énergie Raman comprennent également un filtre holographique 28 arrêtant la raie laser. Ledit filtre est placé entre le détecteur 22 et le plan focal, préférentiellement devant le détecteur 22, il permet d'arrêter la raie laser diffusée par l'échantillon 17 ainsi que l'énergie laser diffusée par le laser 14 à l'intérieur du spectromètre.

Le laser 14 émet un faisceau 15 qui est envoyé dans le spectromètre par une fente 24 placée tout près du miroir plan 25 de renvoi du spectre (Figure 5 a) et découpée dans une lame métallique 29 très fine (quelques dizaines de micromètres) noircie à l'intérieur et sur l'arête 30 de laquelle est découpée une fente de quelques centièmes de mm de largeur et de quelques mm de hauteur (Figure 5 b). Cette partie métallique dans laquelle est découpée la fente peut être collée sur le biseau 31 du miroir plan 25, de manière que la fente 24 soit rigoureusement dans le plan focal du spectre Raman.

Le faisceau 15 pénètre dans le spectromètre et sort par la fente d'entrée 19 de diffusion avec la même résolution spectrale que le spectre Raman qu'il va générer. Le fond parasite éventuellement présent du laser est soustrait ainsi que la largeur spectrale est réduite à la résolution de la fente.

En raison du trajet inverse de la lumière, le faisceau 15 touche l'échantillon 17 en un point qui émettra la lumière Raman analysée.

L'appareil comprend de plus des moyens de prélèvement d'une partie du faisceau d'excitation. Ces moyens sont placés entre la fente d'entrée 19 de diffusion et l'échantillon 17. Ils permettent de contrôler la longueur d'onde d'excitation de sorte qu'elle soit à son maximum d'énergie. Ce contrôle de la longueur d'onde d'excitation est opéré par la microrotation du système de dispersion 20. Dans

un mode de réalisation, ces moyens de prélèvement comprennent un moteur 32 agissant sur une lame 33 pour renvoyer une fraction de la lumière laser vers une fibre optique 34. Cette fibre optique 34 transporte l'énergie
5 prélevée vers le détecteur 22 qui effectue la mesure.

Pour rechercher le centre de la raie laser, un piézoélectrique 35 placé derrière le système de dispersion, permet des déplacements d'une fraction de degré. Ce piézoélectrique sert à placer le système de dispersion 20 de
10 sorte que le laser 14 soit au maximum de son intensité. Ce système permet avantageusement par l'utilisation d'un même système de dispersion pour corriger la longueur d'onde d'excitation et pour disperser l'énergie Raman, de corriger automatiquement le déplacement du spectre Raman sans
15 réglage supplémentaire de l'appareil.

On peut analyser le spectre point par point en envoyant l'énergie de chaque miroir composant le dispositif optoélectronique à micromiroirs 27 durant un même temps sur le détecteur 22, on obtiendra un spectre monocal.

20 Mais on peut aussi grâce à des tables préétablies et disponibles rechercher les fréquences caractéristiques d'un corps. A titre d'exemple si on recherche la présence d'un alcool en sélectionnant les régions spectrales caractéristiques, on peut différencier deux alcools de nature
25 chimique voisine. L'appareil garde en mémoire les fréquences caractéristiques des solides ou des liquides et grâce à des indications données par l'utilisateur il peut sélectionner les fréquences à utiliser et donner la probabilité de présence
30 d'un corps, la probabilité augmente avec le temps (en consultant de plus en plus d'éléments spectraux) jusqu'à l'identification définitive et exacte.

REVENDICATIONS

1. Appareil de spectrométrie Raman comportant une source d'excitation (14), des moyens optiques d'excitation
5 dirigeant un faisceau d'excitation (15) issu de cette source sur l'échantillon (17), des moyens de collecte (18) de l'énergie diffusée par l'échantillon (17) comportant une fente d'entrée (19) de diffusion, un système de dispersion spectrale (20), des moyens de sélection de l'énergie Raman (23), un
10 détecteur (22), des moyens optiques de détection dirigeant l'énergie Raman collectée et sélectionnée vers le détecteur (22), caractérisé en ce que les moyens optiques (16) d'excitation font disperser le faisceau d'excitation (15) par le système de dispersion (20), lesdits moyens optiques (16)
15 d'excitation comportant une fente d'entrée (24) et une fente de sortie d'excitation constituée par la fente d'entrée (19) de diffusion et sélectionnant la longueur d'onde d'excitation.

2. Appareil de spectrométrie Raman selon la revendication 1 dans lequel la fente d'entrée (19) d'excitation
20 est dans le plan focal du système de dispersion (20).

3. Appareil de spectrométrie Raman selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les moyens de sélection (23) de l'énergie Raman comportent un filtre holographique qui arrête la longueur d'onde d'excitation.

25 4. Appareil de spectrométrie Raman selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les moyens de sélection (23) de l'énergie Raman comportent un système réflecteur à micromiroirs (27) commandables.

5. Appareil de spectrométrie Raman selon l'une
30 quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que des moyens de prélèvement d'une partie du faisceau d'excitation sont placés entre la fente de sortie d'excitation et l'échantillon (17) et permettent de contrôler la longueur d'onde d'excitation à son maximum d'énergie par la
35 microrotation du système de dispersion (20).

1/3

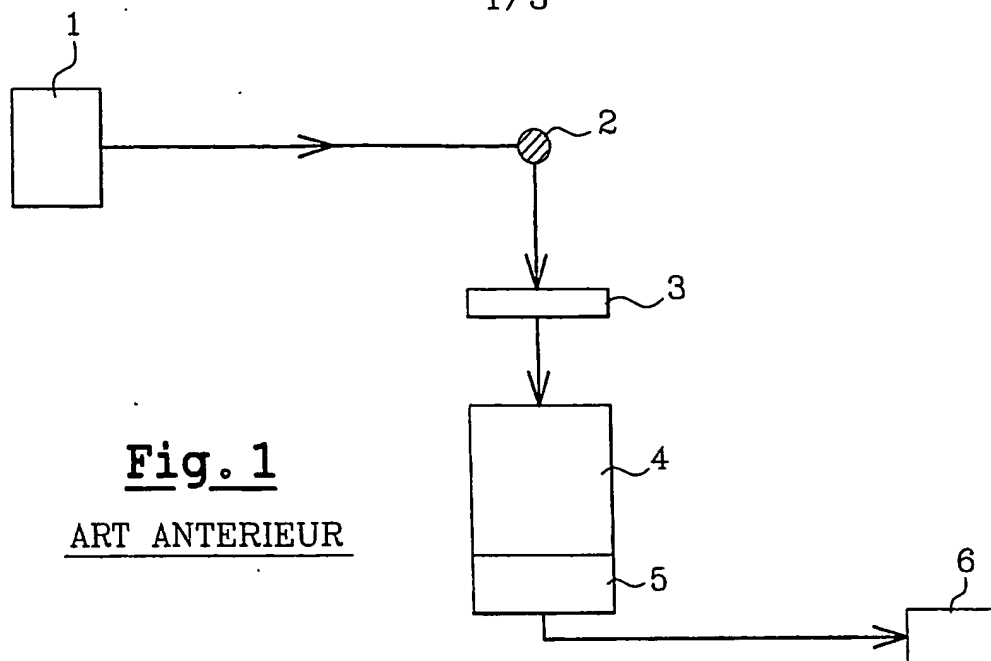


Fig. 1
ART ANTERIEUR

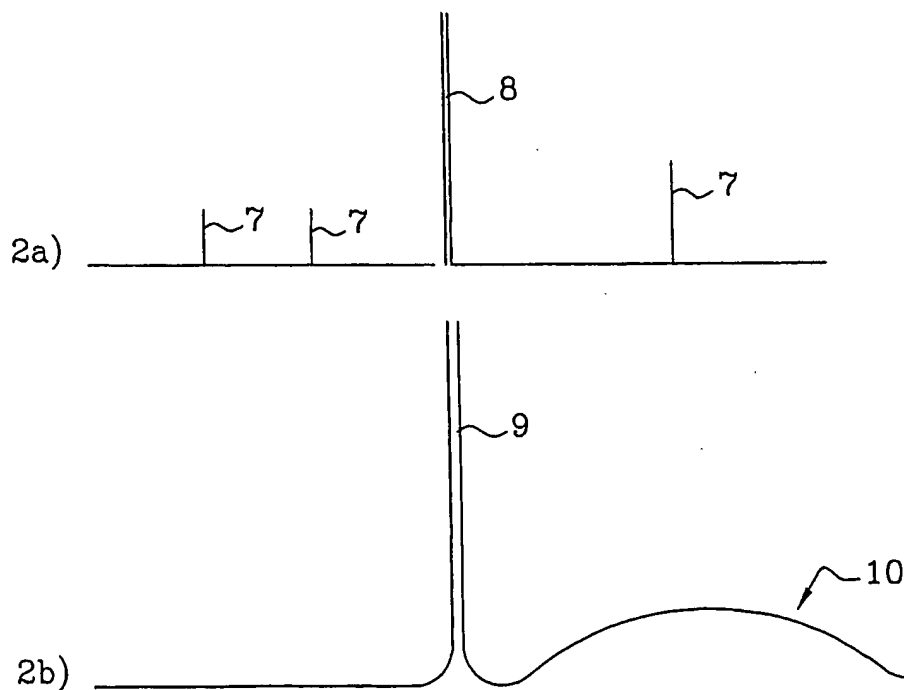


Fig. 2

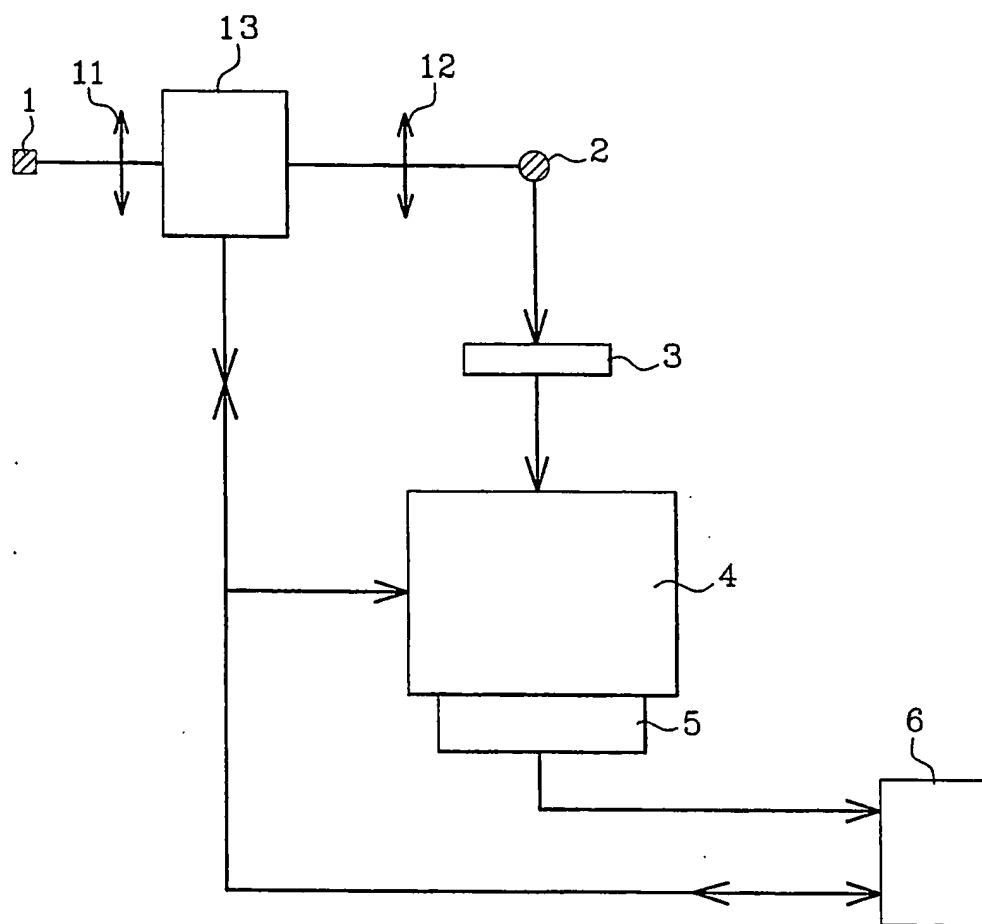


Fig. 3

ART ANTERIEUR

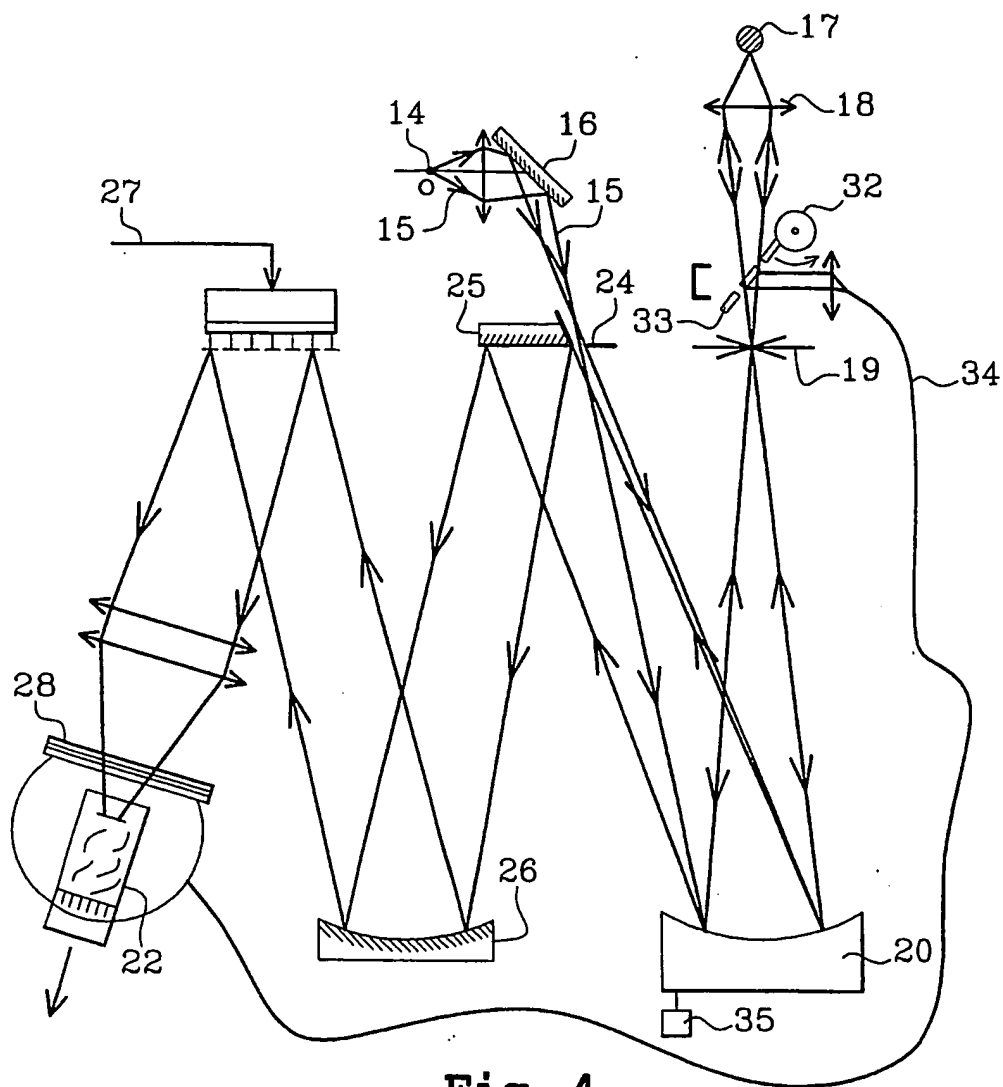


Fig. 4

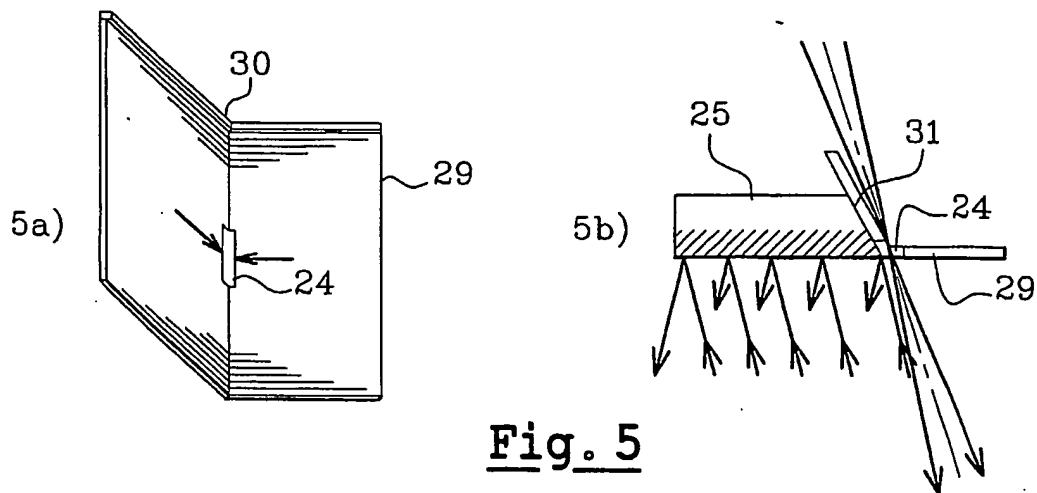


Fig. 5